




**BEST AVAILABLE COPY****Gas sensor and method for measuring a gas component in a gas mixture**

**Patent number:** DE10106171  
**Publication date:** 2002-11-21  
**Inventor:** ALKEMADE ULRICH (DE); SCHUMANN BERND (DE)  
**Applicant:** BOSCH GMBH ROBERT (DE)  
**Classification:**  
- international: G01N27/407  
- european: G01N27/419  
**Application number:** DE20011006171 20010210  
**Priority number(s):** DE20011006171 20010210

**Also published as:**

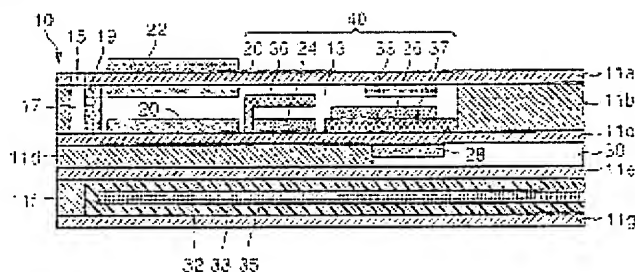
 WO02065113 (A1)  
 EP1362237 (A1)  
 US2004112765 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE10106171

Abstract of corresponding document: **US2004112765**

A gas sensor based on solid electrolyte is proposed for measuring a gas component in a gas mixture, having at least one sensitive region, which has a first means for producing a reaction gas from an additional gas component of the gas mixture. A second means is situated in the sensitive region of the gas sensor, using which the residual content of the reaction gas may be determined, after a reaction that takes place between the reaction gas and the gas component to be measured.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 06 171 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 01 N 27/407**

21 Aktenzeichen: 101 06 171.4  
22 Anmeldetag: 10. 2. 2001  
43 Offenlegungstag: 21. 11. 2002

DE 101 06 171 A 1

71 Anmelder:  
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

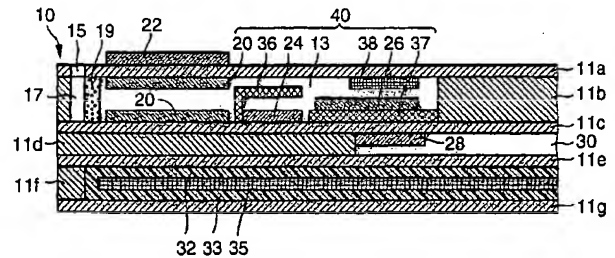
72 Erfinder:  
Alkemade, Ulrich, Dr., 71229 Leonberg, DE;  
Schumann, Bernd, Dr., 71277 Rutesheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Gassensor

57 Es wird ein Gassensor auf Festelektrolytbasis zur Messung einer Gaskomponente in einem Gasgemisch mit mindestens einem sensitiven Bereich vorgeschlagen, der ein erstes Mittel zur Erzeugung eines Reaktionsgases aus einer weiteren Gaskomponente des Gasgemischs aufweist. Im sensitiven Bereich des Gassensors ist ein zweites Mittel angeordnet, mit dem der Restgehalt des Reaktionsgases nach einer zwischen dem Reaktionsgas und der zu messenden Gaskomponente stattfindenden Reaktion bestimmt werden kann.



DE 101 06 171 A 1



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Gassensor und ein Verfahren zur Messung einer Gaskomponente in einem Gasgemisch nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche.

## Stand der Technik

[0002] Im Zuge einer fortschreitenden Umweltgesetzgebung wächst der Bedarf an Sensoren, mit deren Hilfe auch kleinste Schadstoffmengen zuverlässig bestimmt werden können. Hierbei spielen vor allen Dingen Gassensoren eine große Rolle, die die Bestimmung von gasförmigen Schadstoffen im ppm-Bereich unabhängig von der Temperatur des Meßgases ermöglichen. Die der Schadstoffmenge proportionalen Meßsignale des Gassensors sind dabei oft so klein, daß eine hohe Meßgenauigkeit nicht zu vermeiden ist. Einen möglichen Ausweg aus diesem Dilemma stellt eine indirekte Bestimmung von Schadstoffen dar.

[0003] So ist der EP 241 751 A2 ein Gassensor zu entnehmen, mit dem der Gehalt an Ammoniak, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden oder Schwefeldioxid in Gasgemischen überwacht werden kann, jedoch nicht der Sauerstoffgehalt. Um Stickoxide bestimmen zu können, wird unter anderem ein Meßverfahren vorgeschlagen, bei dem einem Gasgemisch eine bekannte Menge an Ammoniak als Reaktionsgas zugesetzt wird, das an einem Katalysator des Gassensors mit den Stickoxiden reagiert. Bei Kenntnis der ursprünglich zugegebenen Ammoniakmenge kann durch Bestimmung des Restgehaltes an Ammoniak auf die NOx-Konzentration im Gasgemisch geschlossen werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß eine Zugabevorrichtung für Ammoniak vorgesehen werden muß.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Gassensor bereitzustellen, der die Messung verschiedener Gaskomponenten eines Gasgemischs zuverlässig und zeitgenau ermöglicht.

## Vorteile der Erfindung

[0005] Der erfindungsgemäße Gassensor, bzw. das erfindungsgemäße Verfahren, mit den kennzeichnenden Merkmalen der unabhängigen Ansprüche löst in vorteilhafter Weise die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe. Die Bestimmung der zu messenden Gaskomponente erfolgt indirekt über die Bestimmung des Restgehaltes eines Reaktionsgases, nachdem dieses mit der zu messenden Gaskomponente vollständig abreagiert hat. Besonders vorteilhaft ist, daß das Reaktionsgas dem Gasgemisch nicht erst zugesetzt werden muß, was eine oder gegebenenfalls mehrere entsprechende Vorrichtungen erfordern würde, sondern im Gassensor selbst erzeugt wird.

[0006] Der Gassensor weist dazu ein erstes Mittel auf, mit dem in einem ersten Schritt aus einer weiteren Gaskomponente des Gasgemischs, die nicht die zu messende Gaskomponente ist, ein Reaktionsgas erzeugt wird. Dieses reagiert in einem zweiten Schritt mit der zu messenden Gaskomponente. Der Gassensor beinhaltet weiterhin einen sensitiven Bereich, in dem ein zweites Mittel angeordnet ist, das in einem dritten Schritt die Bestimmung des Restgehaltes an Reaktionsgas nach dessen Reaktion mit der zu messenden Gaskomponente gestattet. Wird das Reaktionsgas im Überschuß bezogen auf die Menge an zu messender Gaskomponente erzeugt und ist die Menge an erzeugtem Reaktionsgas bekannt, so kann aus dem Restgehalt an Reaktionsgas auf die ursprünglich im Gasgemisch vorhandene Menge an zu messender Gaskomponente geschlossen werden.

[0007] Es ist vorteilhaft, wenn als erstes Mittel eine elektrochemische Pumpzelle vorgesehen ist, an deren dem Gasgemisch zugewandter Elektrode die weitere Gaskomponente unter Bildung eines Reaktionsgases je nach Bedarf reduziert oder oxidiert werden kann. Als zweites Mittel kommt je nach Anwendungsfall eine elektrochemische Pumpzelle, eine elektrochemische Konzentrationszelle oder ein resistives Meßelement in Betracht.

[0008] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn im Gassensor ein Katalysator vorgesehen ist, der die Reaktion zwischen der zu messenden Gaskomponente und dem Reaktionsgas katalysiert. Der Katalysator kann eine der Elektroden des ersten oder zweiten Mittels zumindest weitgehend bedecken.

[0009] Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dem ersten bzw. zweiten Mittel eine elektrochemische Pumpzelle vorangeschaltet, die eine Regulierung des Sauerstoffanteils im Gasgemisch bewirkt, bevor dieses in den sensitiven Bereich des Gassensors gelangt. Wird die elektrochemische Pumpzelle mit einer elektrochemischen Konzentrationszelle kombiniert, so erhöht dies die Genauigkeit, mit der der Sauerstoffanteil des Gasgemischs reguliert werden kann und ermöglicht gleichzeitig die zusätzliche Bestimmung des Sauerstoffanteils im Gasgemisch. Die Regulierung des Sauerstoffanteils findet beispielsweise in einem ersten Bereich eines Meßgasraums des Gassensors statt, die Reaktion der zu messenden Gaskomponente mit dem Reaktionsgas sowie die Bestimmung des Restgehalts an Reaktionsgas in einem zweiten Bereich des Meßgasraums.

[0010] Die Bestimmung der zu messenden Gaskomponente erfolgt vorteilhafterweise so, daß zunächst ein Reaktionsgas aus einer weiteren Gaskomponente des Gasgemischs erzeugt wird und die zu messende Gaskomponente innerhalb des Gassensors mit dem Reaktionsgas zur Reaktion gebracht wird. Dabei ist darauf zu achten, daß das Reaktionsgas stets im Überschuß bezogen auf die Menge an zu messender Gaskomponente vorliegt. Nach der Reaktion wird der Restgehalt an Reaktionsgas bestimmt und aus dem Restgehalt bei Kenntnis der zunächst erzeugten Menge an Reaktionsgas auf die ursprüngliche Konzentration an zu messender Gaskomponente geschlossen.

## Zeichnung

[0011] Neun Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:

[0012] Fig. 1 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel,

[0013] Fig. 2 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einer ersten Variante des ersten Ausführungsbeispiels, bei der die Positionen von erstem und zweitem Mittel bzw. Katalysator vertauscht sind,

[0014] Fig. 3 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einer zweiten Variante des ersten Ausführungsbeispiels, wobei das zweite Mittel und der Katalysator in einer separaten Schichtebene des Gassensors angeordnet sind,

[0015] Fig. 4 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einer dritten Variante des ersten Ausführungsbeispiels, wobei das erste Mittel in einer separaten Schichtebene des Gassensors angeordnet ist,

[0016] Fig. 5 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel, bei dem der Katalysator in das zweite Mittel integriert ist,

[0017] Fig. 6 einen Querschnitt durch die Großfläche ei-



nes Sensorelements gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel, dessen Meßgasraum durch eine Diffusionsbarriere unterteilt ist.

[0018] Fig. 7 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel, dessen Meßgasraum durch eine Diffusionsbarriere unterteilt ist und bei dem der Katalysator in das zweite Mittel integriert ist,

[0019] Fig. 8 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einem fünften Ausführungsbeispiel, bei dem die Diffusionsbarriere zur Unterteilung des Meßgasraums zwischen erstem und zweitem Mittel angeordnet ist,

[0020] Fig. 9 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einer ersten Variante des fünften Ausführungsbeispiels, wobei das zweite Mittel und der Katalysator in einer separaten Schichtebene des Gassensors angeordnet sind,

[0021] Fig. 10 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einem sechsten Ausführungsbeispiel, bei dem die Bestimmung der zu messenden Gaskomponente auf potentiometrischem Wege erfolgt,

[0022] Fig. 11 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einem siebten Ausführungsbeispiel, bei dem die Bestimmung der zu messenden Gaskomponente auf resistivem Wege erfolgt,

[0023] Fig. 12 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einem achten Ausführungsbeispiel, bei dem der Katalysator mit dem ersten Mittel kombiniert ist,

[0024] Fig. 13 einen Querschnitt durch die Großfläche eines Sensorelements gemäß einem neunten Ausführungsbeispiel, bei dem der Katalysator mit dem ersten und dem zweiten Mittel kombiniert ist.

[0025] Die in den Fig. 1 bis 13 verwendeten Bezugszeichen bezeichnen, soweit nicht anders angegeben, stets funktionssgleiche Baukomponenten eines Sensorelements.

#### Ausführungsbeispiele

[0026] Fig. 1 zeigt einen prinzipiellen Aufbau einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Mit 10 ist ein planares Sensorelement eines elektrochemischen Gassensors bezeichnet, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytschichten 11a, 11b, 11c, 11d, 11e, 11f und 11g aufweist. Die Festelektrolytschichten 11a-11g werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden einen planaren keramischen Körper. Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers des Sensorelements 10 wird durch Zusammenlaminiere der mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt. Jede der Festelektrolytschichten 11a-11g ist aus sauerstoffionenleitendem Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit  $Y_2O_3$  teil- oder vollstabilisiertem  $ZrO_2$  ausgeführt. Die Festelektrolytschichten 11a-11g können alternativ zumindest teilweise an Stellen, an denen eine Ionenleitung im Festelektrolyt nicht wichtig oder sogar unerwünscht ist, durch Folien aus Aluminiumoxid ersetzt werden.

[0027] Das Sensorelement 10 beinhaltet einen Meßgasraum 13, der über eine Gaseintrittsöffnung 15 in Kontakt mit einem den Gassensor umgebenden Gasgemisch steht. Die Gaseintrittsöffnung 15 ist beispielsweise als eine die Festelektrolytschicht 11a durchdringende Bohrung ausgeführt, sie kann jedoch auch in derselben Schichtebene 11b wie der Meßgasraum 13 angeordnet sein. Zwischen der Gaseintrittsöffnung 15 und dem Meßgasraum 13 ist in Diffusionsrich-

tung des Meßgases ein Pufferraum 17 und eine Diffusionsbarriere 19 beispielsweise aus porösem keramischem Material vorgesehen. Der Pufferraum 17 dient der Vermeidung von Signalspitzen bei schnell wechselnden Gaskonzentrationen im Gasgemisch.

[0028] In einer weiteren Schichtebene 11d des Sensorelements ist ein Referenzgaskanal 30 ausgebildet, der eine Referenzgasatmosphäre enthält. Die Referenzgasatmosphäre kann beispielsweise Luft sein. Der Referenzgaskanal 30 weist dazu an einer dem Meßgas abgewandten Seite des Sensorelements eine nicht dargestellte Öffnung auf, die den Gasaustausch mit der Umgebungsluft gewährleistet.

[0029] In den keramischen Grundkörper des Sensorelements 10 ist ferner zwischen zwei Isolationsschichten 32, 33 ein Widerstandsheizer 35 eingebettet. Der Widerstandsheizer dient dem Aufheizen des Sensorelements 10 auf die notwendige Betriebstemperatur.

[0030] Im ersten Meßgasraum 13 sind eine bzw. zwei erste innere Elektroden 20 angeordnet. An der äußeren, dem Gasgemisch unmittelbar zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a befindet sich eine äußere Elektrode 22, die mit einer nicht dargestellten porösen Schutzschicht bedeckt sein kann. Die Elektroden 20, 22 bilden eine erste elektrochemische Pumpzelle. Die Betriebsweise als Pumpzelle umfaßt das Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden 20, 22 der Pumpzelle, woraus ein Ionentransport zwischen den Elektroden 20, 22 durch den Festelektrolyten 11a hindurch resultiert. Die Zahl der "gepumpten" Ionen ist direkt proportional zu einem zwischen den Elektroden 20, 22 der Pumpzelle fließenden Pumpstrom.

[0031] In Diffusionsrichtung des Meßgases sind der ersten inneren Elektrode 20 nachgeordnet im Meßgasraum 13 eine zweite und eine dritte innere Elektrode 24, 26 vorgesehen. Die dazugehörige gemeinsame äußere Elektrode, die als Referenzelektrode 28 dient, befindet sich im Referenzgaskanal 30. Dabei bildet die zweite innere Elektrode 24 mit der Referenzelektrode 28 eine zweite elektrochemische Pumpzelle und die dritte innere Elektrode 26 mit der Referenzelektrode 28 eine dritte elektrochemische Pumpzelle. Darüber hinaus kann die innere Elektrode 20 mit der Referenzelektrode 28 zu einer elektrochemischen Nernst- oder Konzentrationszelle zusammengeschaltet werden. Unter einer Nernst- oder Konzentrationszelle wird allgemein eine Zweielektrodenanordnung verstanden, bei der beide Elektroden 20, 28 unterschiedlichen Gaskonzentrationen ausgesetzt sind und eine Differenz der an den Elektroden 20, 28 anliegenden Potentiale gemessen wird.

[0032] Diese Potentialdifferenz läßt gemäß der Nernst'schen Gleichung einen Rückschluß auf die an den Elektroden 20, 28 anliegenden Gaskonzentrationen zu.

[0033] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die zweite innere Elektrode 24 mit der äußeren Elektrode 22 zu einer zweiten elektrochemischen Pumpzelle zusammenzuschalten bzw. die dritte innere Elektrode 26 mit der äußeren Elektrode 22 zu einer dritten elektrochemischen Pumpzelle.

[0034] Das Elektrodenmaterial für alle Elektroden wird in an sich bekannter Weise als Cermet eingesetzt, um mit den keramischen Folien zu versintern.

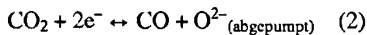
[0035] Für den Betrieb des Sensorelements 10 als Gassensor wird die erste Pumpzelle zusammen mit der Konzentrationszelle zur Regulierung des Sauerstoffanteils des in den Meßgasraum 13 eindiffundierenden Gasgemischs herangezogen. Durch Zu- oder Abpumpen von Sauerstoff wird im Meßgasraum 13 ein konstanter Sauerstoffpartialdruck von beispielsweise 0.1 bis 1000 ppm eingestellt. Die Kontrolle des Sauerstoffpartialdrucks im Meßgasraum 13 erfolgt mittels der Konzentrationszelle. Dabei wird die Pumpspannung an der Pumpzelle so variiert, daß sich zwischen den Elektro-



den 20, 28 der Konzentrationszelle eine konstante Potentialdifferenz einstellt. Der dabei innerhalb der Pumpzelle fließende Pumpstrom ist ein Maß für die im eindiffundierenden Gasgemisch vorliegende Sauerstoffkonzentration und ermöglicht die zusätzliche Funktion des Gassensors als Sauerstoffsonde. Da eine vorzeitige Zersetzung der zu messenden Gaskomponente an der ersten inneren Elektrode 20 unerwünscht ist, ist die erste innere Elektrode 20 vorzugsweise aus einem katalytisch inaktiven Material wie beispielsweise Gold oder einer Gold-Platin-Legierung gefertigt. Wird die Anwendung des Gassensors auf die Bestimmung stabiler Gaskomponenten beschränkt, so kann die genannte innere Elektrode 20 auch Platin, eine Rhodium-Platin-Legierung oder ein sonstiges geeignetes Material aufweisen.

[0036] Ist davon auszugehen, daß das vorliegende Gasgemisch nur einen geringen Sauerstoffanteil aufweist, kann auf die erste innere Elektrode und damit auf die erste elektrochemische Pumpzelle auch verzichtet werden. Dies ist beispielsweise bei Abgasen von Kraftfahrzeugen der Fall, die konstant mit einem Lambda-Wert = 1 betrieben werden. Der Sensoraufbau vereinfacht sich dadurch.

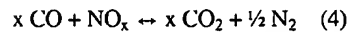
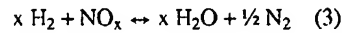
[0037] Das auf einen konstanten Sauerstoffpartialdruck eingestellte Gasgemisch im Meßgasraum 13 gelangt nun in den sensitiven Bereich 40 des Gassensors. In diesem ist die zweite innere Elektrode 24 der zweiten Pumpzelle angeordnet. An der zweiten inneren Elektrode 24, die vorzugsweise, jedoch nicht zwingend ebenfalls ein katalytisch inaktives Material wie Gold oder eine Gold-Platin-Legierung aufweist, wird durch Anlegen eines entsprechenden Potentials aus einer weiteren Gaskomponente des Gasgemischs, die nicht die zu messende Gaskomponente ist, ein Reaktionsgas erzeugt, das mit der zu messenden Gaskomponente umgesetzt wird. Dient der Gassensor beispielsweise zur Bestimmung von Stickoxiden, so wird an der zweiten inneren Elektrode 24 ein Potential von beispielsweise -600 bis -750 mV gegenüber der Referenzelektrode 28 eingestellt und Wasser bzw. Kohlendioxid zu Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid reduziert. Der dabei freigesetzte Sauerstoff wird elektrochemisch reduziert und abgepumpt.



[0038] Die zweite innere Elektrode 24 ist so dimensioniert, daß das erzeugte Reaktionsgas (Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid) im Überschuß bezogen auf die Menge an im Gasgemisch enthaltener zu messender Gaskomponente (Stickoxide) vorliegt. Um zu verhindern, daß aufgrund des stark negativen Potentials der zweiten inneren Elektrode 24 auch die zu messende Gaskomponente (Stickoxide) zersetzt wird und somit nicht mehr der Messung zur Verfügung steht, ist die zweite innere Elektrode 24 vorzugsweise mit einer Schutzvorrichtung 36 versehen. Die Schutzvorrichtung 36 kann beispielsweise, wie in Fig. 1 dargestellt, aus Festelektrolytmaterial oder einem sonstigen geeigneten keramischen Material ausgeführt sein. Die geometrische Gestaltung der Schutzvorrichtung 36 in Form einer geschlitzten oder mit einem Loch versehenen Deckschicht bewirkt, daß nur ein kleiner Teil des eindiffundierenden Gasgemischs in Kontakt mit der zweiten inneren Elektrode 24 kommt. Da auch dieser kleine Teil des Gasgemischs einen ausreichend hohen Anteil der weiteren Gaskomponente (Wasser, Kohlendioxid) aufweist, kann trotzdem stets ein Überschuß an Reaktionsgas zur Verfügung gestellt werden. Gasgemische, die beispielsweise Luft enthalten oder Abgase von Verbrennungsmotoren, erfüllen diese Voraussetzung.

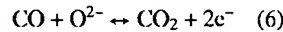
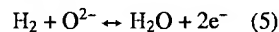
[0039] Das mit dem Reaktionsgas (Wasserstoff bzw. Koh-

lenmonoxid) angereicherte Gasgemisch gelangt nun in einen der Gaseintrittsöffnung 15 abgewandten Teil des sensitiven Bereichs 40. Dort ist im Meßgasraum 13 ein Katalysator 38 in Form einer katalytisch aktiven Schicht aufgebracht, die die Umsetzung des Reaktionsgases (Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid) mit der zu messenden Gaskomponente (Stickoxide) gemäß Gleichung (3), (4) katalysiert.



[0040] Da das Reaktionsgas im Überschuß vorliegt, ist eine vollständige Umsetzung der zu messenden Gaskomponente gewährleistet. Auf der der Gaseintrittsöffnung 15 abgewandten Seite des sensitiven Bereichs 40 ist weiterhin eine dritte innere Elektrode 26 angeordnet, die zusammen mit der Referenzelektrode 28 die dritte Pumpzelle bildet. Optional kann die dritte innere Elektrode 26 auf einer zusätzlichen Festelektrolytschicht 37 aufgebracht sein, um die Diffusionsstrecke zwischen Katalysator 38 und der dritten inneren Elektrode 26 zu verkürzen.

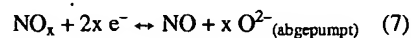
[0041] Das Potential der dritten inneren Elektrode 26 wird so gewählt, daß Sauerstoff vom Referenzgaskanal 30 zur dritten inneren Elektrode 26 gepumpt wird und dort mit dem verbliebenen Reaktionsgas reagiert. Da es sich bei dieser Reaktion um die Rückreaktion der Reaktion (1), (2) handelt, bildet sich dabei die weitere Gaskomponente (Wasser bzw. Kohlendioxid) zurück (Gleichung (5), (6)). Dazu wird an der dritten inneren Elektrode 26 ein Potential von -300 bis -500 mV eingestellt.

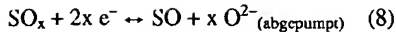


[0042] Die dritte innere Elektrode 26 ist aus einem katalytisch aktiven Material wie beispielsweise Platin oder einer Legierung aus Platin, Rhodium und/oder Palladium gefertigt. Der in der dritten Pumpzelle fließende Pumpstrom wird bestimmt und ist der Restkonzentration des Reaktionsgases direkt proportional. Da die ursprünglich an der zweiten inneren Elektrode 24 erzeugte Ausgangskonzentration an Reaktionsgas im Gasgemisch annähernd konstant ist und durch eine Eichmessung einfach bestimmt werden kann, läßt sich aus der Differenz der Ausgangskonzentration und der Restkonzentration des Reaktionsgases nach dessen Umsetzung mit der zu messenden Gaskomponente auf den ursprünglichen Gehalt an im Gasgemisch vorhandener zu messender Gaskomponente schließen. Je kleiner die gemessene Restkonzentration des Reaktionsgases ist, desto größer war ursprünglich die im Gasgemisch vorhandene Konzentration an zu messender Gaskomponente.

[0043] Die Anwendung eines des Sensorelement 10 aufweisenden Gassensors ist nicht auf die Bestimmung von Stickoxiden beschränkt. Grundsätzlich lassen sich mittels der zweiten Pumpzelle Reaktionsgase entweder durch elektrochemische Reduktion oder Oxidation erzeugen. Im ersten Fall können reduzierbare Gaskomponenten bestimmt werden, im zweiten Fall oxidierbare.

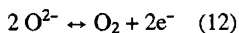
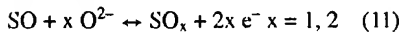
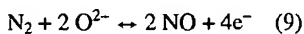
[0044] Wird an der zweiten inneren Elektrode 24 der zweiten Pumpzelle ein reduzierendes Potential eingestellt, so können nicht nur Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Reaktionsgase erzeugt werden, sondern prinzipiell auch Stickstoffmonoxid aus Stickstoffdioxid oder Schwefelmonoxid aus Schwefeldi- oder -trioxid.



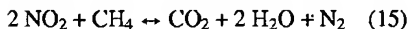
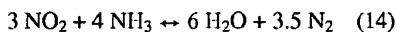


[0045] Die gemäß den Gleichungen (7), (8) erzeugten Reaktionsgase können mit reduzierbaren Gaskomponenten umgesetzt und somit zu deren Bestimmung herangezogen werden. Die Auswahl des für den Einzelfall geeigneten Reaktionsgases richtet sich nach den elektrochemischen Standardpotentialen der bei der Erzeugung bzw. Umsetzung des Reaktionsgases ablaufenden Redoxreaktionen, wie auch nach reaktionskinetischen Gesichtspunkten.

[0046] Die Messung oxidierbarer Gaskomponenten ist ebenfalls möglich, ohne daß an der Ausführungsform des Gassensors eine Änderung nötig wäre. Lediglich das Potential der zweiten inneren Elektrode 24 wird nun so gewählt, daß eine oder mehrere Gaskomponenten des Gasgemisches bei geeigneten Temperaturen gezielt oxidiert werden. Dies können beispielsweise Wasser, Stickstoffmonoxid, Schwefelmonoxid oder Schwefeldioxid sein.



[0047] Am Katalysator 38 kommt es dann zu einer Reaktion des oxidierend wirkenden Reaktionsgases mit den zu bestimmenden reduzierenden Gaskomponenten, wie beispielsweise Ammoniak, Wasserstoff, Methan oder Kohlenwasserstoffen.



[0048] Um den Restgehalt des oxidierend wirkenden Reaktionsgases an der dritten inneren Pumpelektrode 26 bestimmen zu können, wird das Potential dieser Elektrode gegenüber der Referenzelektrode 28 so gewählt, daß der Restgehalt an Reaktionsgas an der dritten Pumpelektrode 26 reduziert und der dabei frei werdende Sauerstoff in den Referenzgaskanal 30 abgepumpt wird. Als Meßsignal wird der nun mit umgekehrtem Vorzeichen auftretende Pumpstrom herangezogen. Aus der Differenz der zunächst vorliegenden Ausgangskonzentration und der nach der Umsetzung verbleibenden Restkonzentration des Reaktionsgases wird auf die ursprünglich im Meßgas vorliegende Konzentration an zu messender Gaskomponente geschlossen. Der vorliegende Gassensor eignet sich demnach je nach Wahl der Potentiale an den inneren Elektroden 24, 26 sowohl zur Bestimmung von reduzierenden wie auch von oxidierenden Gaskomponenten eines Gasgemisches.

[0049] Wird an der zweiten inneren Elektrode 24 ein reduzierendes und an der dritten inneren Elektrode 26 ein oxidierendes Potential eingestellt, so können mittels des Gassensors oxidierende Gaskomponenten bestimmt werden. Wird an der zweiten inneren Elektrode 24 ein oxidierendes und an der dritten inneren Elektrode 26 ein reduzierendes Potential eingestellt, so lassen sich reduzierende Gaskomponenten bestimmen. Dabei weist die zweite innere Elektrode eine selektive Wirkung bezüglich der Erzeugung von Sauerstoff und verhindert eine Oxidation der nachzuweisenden Gaskomponente.

[0050] Durch eine Feinabstimmung des oxidierenden bzw. reduzierenden Potentials an der zweiten inneren Elektrode 24 können gezielt bestimmte oxidierende bzw. reduzierende Reaktionsgase oder Mischungen verschiedener oxidierender bzw. reduzierender Reaktionsgase erzeugt werden. Die dazu einzustellenden Potentiale ergeben sich unter Berücksichtigung möglicher Überspannungen aus den Standardpotentialen der Reaktionen, bei denen aus weiteren Gaskomponenten die benötigten Reaktionsgase gebildet werden.

[0051] Da die an den Elektroden 24, 26 anliegenden Potentiale kurzfristig variiert werden können, besteht darüber hinaus die Möglichkeit, periodisch oder in kurzen Zeitintervallen alternierend nacheinander eine oder mehrere reduzierende bzw. oxidierende Gaskomponenten nacheinander mit einem Sensor zu bestimmen.

[0052] In den Fig. 2, 3 und 4 sind Varianten des in Fig. 1 dargestellten Sensorelements abgebildet. Bei der in Fig. 2 dargestellten Variante ist die zweite innere Pumpelektrode 24 sowie die Schutzvorrichtung 36 in den der Gaseintrittsöffnung 15 abgewandten Teil des sensitiven Bereichs 40 des Sensorelements verlagert. Der Katalysator 38 bzw. die dritte innere Pumpelektrode 26 sind dagegen auf der der Gaseintrittsöffnung 15 zugewandten Seite des sensitiven Bereichs 40 angeordnet. Da bei dieser Variante die zu messende Gaskomponente im sensitiven Bereich 40 gleich auf den Katalysator 38 trifft, ohne zunächst die zweite innere Pumpelektrode 24 zu passieren, ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, daß die zu messende Gaskomponente unerwünschterweise zur zweiten inneren Pumpelektrode 24 gelangt, ohne am Katalysator 38 umgesetzt zu werden. Eine ausreichende Bereitstellung des Reaktionsgases ist auch bei dieser Anordnung gewährleistet, da die dafür benötigte weitere Gaskomponente ungehindert zur zweiten inneren Elektrode 24 vordringen kann.

[0053] Eine zweite Variante des Sensorelements gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel ist in Fig. 3 dargestellt. Das Sensorelement umfaßt zwei zusätzliche Festelektrolytschichten 11c1, 11c2. In der Schicht 11c1 befindet sich ein weiterer Meßgasraum 14, der über eine Durchbrechung 16 durch die Festelektrolytschicht 11c hindurch mit dem ersten Meßgasraum 13 in Kontakt steht. Im zweiten Meßgasraum 14 befinden sich der Katalysator 38 und die dritte Pumpelektrode 26. Dieser Aufbau des Sensorelements bewirkt eine Vergrößerung der Diffusionsstrecke innerhalb des sensitiven Bereichs 40 des Sensorelements ohne daß gleichzeitig das Sensorelement verlängert werden muß. Die größere Diffusionsstrecke bewirkt eine Entkopplung der Erzeugung des Reaktionsgases von dessen Umsetzung mit der zu messenden Gaskomponente bzw. von der Detektion des Restgehalts des Reaktionsgases.

[0054] In Fig. 4 ist eine dritte Variante des Sensorelements gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel dargestellt. Dessen Aufbau weist die Schichtfolge des in Fig. 3 dargestellten Sensorelements auf. Die zweite innere Pumpelektrode 24 sowie die Schutzvorrichtung 36 befinden sich bei dieser Variante im zweiten Meßgasraum 14 und der Katalysator 38 bzw. die dritte Pumpelektrode 26 sind im ersten Meßgasraum 13 angeordnet. Diese Variante verbindet die Vorteile der ersten Variante gemäß Fig. 2 mit den Vorteilen der zweiten Variante gemäß Fig. 3. Die Tatsache, daß die zu messende Gaskomponente im sensitiven Bereich 40 gleich zum Katalysator 38 gelangt, ohne zunächst die zweite innere Pumpelektrode 24 zu passieren, und die verlängerte Diffusionsstrecke zwischen Katalysator 38 und zweiter innerer Elektrode 24 minimieren die Wahrscheinlichkeit, daß die zu messende Gaskomponente zur zweiten inneren Elektrode 24 gelangen kann.



[0055] In Fig. 5 ist ein Sensorelement gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung dargestellt. Das Sensorelement weist anstelle eines Katalysators 38 und einer separaten dritten inneren Elektrode 26 eine katalytisch aktive, vorzugsweise poröse Kombinationselektrode 27 auf. Diese ist in dem der Gaseintrittsöffnung 15 abgewandten Teil des sensitiven Bereichs 40 des Sensorelements angeordnet. Die Kombinationselektrode 27 kann in Form einer mit einer katalytisch aktiven Schicht teilweise oder vollständig bedeckten Elektrode ausgeführt sein oder vollständig aus einem katalytisch aktiven vorzugsweise porösen Material bestehen. Die Kombinationselektrode 27 hat den Vorteil, daß die räumliche Trennung von Umsetzung des Reaktionsgases mit der zu messenden Gaskomponente und Detektion des Restgehaltes an Reaktionsgas aufgehoben wird. Darüber hinaus läßt sich mit Hilfe der Kombinationselektrode 27 auch die Umsetzung von Reaktionsgasen bzw. zu messenden Gaskomponenten katalysieren, die mittels eines katalytisch aktiven Materials allein nicht katalysierbar ist, sondern zusätzlich das Anlegen eines entsprechenden Potentials an den Katalysator benötigt. Weiterhin ist vorteilhaft, daß bei der Herstellung eines Sensorelements gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel gegenüber den zuvor beschriebenen Varianten ein Arbeitsschritt, der die Aufbringung eines separaten Katalysators 38 beinhaltet, vermieden wird.

[0056] Eine Variante des in Fig. 5 dargestellten Sensorelements besteht darin, analog zur der in Fig. 2 dargestellten Variante eine Vertauschung von Reaktionsgas erzeugender innerer Elektrode 24 bzw. Schutzvorrichtung 36 und Kombinationselektrode 27 vorzunehmen. Die zweite innere Pumpelektrode 24 bzw. die Schutzvorrichtung 36 ist somit in dem der Gaseintrittsöffnung 15 abgewandten Teil des sensitiven Bereichs 40 des Sensorelements angeordnet. Gleichzeitig ist die Kombinationselektrode 27 in dem der Gaseintrittsöffnung 15 zugewandten Teil des sensitiven Bereichs 40 vorgesehen. Bei dieser Variante wird die Wahrscheinlichkeit, daß die zu messende Gaskomponente in Kontakt mit der zweiten inneren Pumpelektrode 24 kommt und für die Messung verloren geht, minimiert.

[0057] In einer weiteren Variante des in Fig. 5 dargestellten Sensorelements, die weitgehend der in Fig. 3 bereits dargestellten entspricht, wird die Kombinationselektrode 27 in eine separate Schicht 11c1 verlagert. Auch hier ist eine Verlängerung der Diffusionsstrecke zwischen Reaktionsgas erzeugender innerer Elektrode 24 und Kombinationselektrode 27 bei gleichzeitiger Beibehaltung der Längenausdehnung des Sensorelements gegeben.

[0058] Eine dritte Variante des in Fig. 5 beschriebenen Sensorelements beinhaltet analog zu der bereits in Fig. 4 abgebildeten dritten Variante der ersten Ausführungsform die Anordnung der zweiten inneren Pumpelektrode 24 bzw. der Schutzvorrichtung 38 in der separaten Festelektrolytschicht 11c1. Diese Variante verbindet die Vorteile der beiden bereits beschriebenen Varianten des in Fig. 5 dargestellten Sensorelements miteinander.

[0059] In Fig. 6 ist ein Sensorelement gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung abgebildet, bei dem der Meßgasraum 13 zusätzlich eine Diffusionsbarriere 42 beinhaltet, die den Meßgasraum 13 in einen den Sauerstoffgehalt des Meßgases regulierenden Bereich 44 und den sensitiven Bereich 40 unterteilt. Bei den bisher beschriebenen Ausführungsformen des Sensorelements besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß Reaktionsgas trotz der Schutzvorrichtung 36 in den der Gaseintrittsöffnung 15 zugewandten Teil des Meßgasraums 13 eindringt. Handelt es sich dabei um ein reduzierendes Reaktionsgas, so wird es aufgrund des dort höheren Sauerstoffgehaltes umgesetzt;

handelt es sich um ein oxidierendes Reaktionsgas, wird es an der ersten inneren Elektrode 20 zersetzt. Die Diffusionsbarriere 42 verhindert eine unerwünschte Diffusion des an der zweiten inneren Elektrode 24 erzeugten Reaktionsgases in den der Gaseintrittsöffnung 15 zugewandten Teil des Meßgasraums 13. Dies erhöht die Meßgenauigkeit des Sensorelements, da die Konzentration des erzeugten Reaktionsgases im sensitiven Bereich 40 des Sensorelements nur von der eindiffundierenden Menge an zu messender Gaskomponente abhängig ist.

[0060] Eine Variante des in Fig. 6 dargestellten Sensorelements besteht darin, eine Vertauschung der Positionen der inneren Elektroden 24, 26 bzw. der Schutzvorrichtung 36 und des Katalysators 38 gemäß dem bereits in Fig. 2 dargestellten Sensorelements vorzunehmen. Eine weitere Variante beruht, ähnlich wie in Fig. 3, auf der Anordnung der dritten inneren Elektrode 26 bzw. des Katalysators 38 in einer separaten Schichtebene 11c1. Eine dritte Variante ergibt sich, vergleichbar der in Fig. 4 dargestellten Variante, durch die Anordnung der zweiten inneren Elektrode 24 bzw. der Schutzvorrichtung 36 in der separaten Testelektrolytschicht 11c1.

[0061] In Fig. 7 ist ein Sensorelement gemäß einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dargestellt. Das in Fig. 7 dargestellte Sensorelement verbindet die Vorteile der Merkmale des zweiten mit denen des dritten Ausführungsbeispiels. Es beinhaltet sowohl eine Diffusionsbarriere 42 zwischen dem sauerstoffregulierenden und dem sensitiven Bereich 40, 44 des Meßgasraums 13 als auch die Zusammenfassung von Katalysator 38 und dritter innerer Elektrode 26 zur Kombinationselektrode 27. Auch hier ist eine Vertauschung der Positionen von zweiter innerer Elektrode 24 bzw. Schutzvorrichtung 36 und Kombinationselektrode 27 möglich sowie die Verlagerung der Kombinationselektrode 27 oder der zweiten inneren Elektrode 24 in eine separate Schichtebene 11c1.

[0062] Fig. 8 ist ein Sensorelement gemäß einem fünften Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung zu entnehmen. Das in Fig. 8 dargestellte Sensorelement basiert auf dem in Fig. 6 dargestellten und weist innerhalb des Meßgasraums 13 eine Diffusionsbarriere 46 auf, die der zweiten inneren Pumpelektrode 24 in Strömungsrichtung des Gasgemischs nachgeschaltet ist und den sensitiven Bereich 40 räumlich in einen der Gaseintrittsöffnung 15 zugewandten und einen der Gaseintrittsöffnung 15 abgewandten Teil untergliedert. Eine derartige Ausführungsform ist vor allen Dingen für Anwendungsfälle gedacht, bei denen das erzeugte Reaktionsgas gegenüber Sauerstoff inert ist bzw. an der ersten inneren Elektrode 20 keiner Zersetzung unterliegt. Durch die Diffusionsbarriere 46 wird die Diffusion zum Katalysator 38 bzw. zur dritten inneren Elektrode 26 erschwert, so daß der Effekt einer verlängerten Diffusionsstrecke zwischen zweiter und dritter innerer Elektrode 24, 26 noch verstärkt wird.

[0063] Wird zusätzlich, wie in Fig. 9 dargestellt, der Katalysator 38 bzw. die dritte innere Pumpelektrode 26 in eine separate Schichtebene 11c1 verlegt, so wird gemäß dieser ersten Variante des fünften Ausführungsbeispiels durch Aufbringung der Diffusionsbarriere 46 im Durchbruch 16 der Festelektrolytschicht 11c der Effekt einer erschwerten Diffusion weiter verstärkt. Die erschwerte Diffusion führt zu einer Beseitigung von Inhomogenitäten innerhalb des Gasgemischs.

[0064] Eine weitere Variante besteht darin, den Katalysator 38 und die dritte innere Elektrode 26 zu einer Kombinationselektrode 27 zusammenzufassen, die beispielsweise, wie auch die zweite innere Elektrode 24 in die separate Schichtebene 11c1 verlegt werden kann.



[0065] Variationen des der Erfindung zugrunde liegenden Sensorelements unter Beibehaltung des Meßprinzips sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. So kann der Meßgasraum 13, 14 optional mit porösem Material als Diffusionswiderstand gefüllt werden oder mehrere Diffusionsbarrieren enthalten. Darüber hinaus können mehr als eine elektrochemische Zelle zur Regulierung des Sauerstoffgehalts des Meßgases vorgesehen werden bzw. mehr als eine elektrochemische Zelle zur Erzeugung eines reduzierenden bzw. oxidierenden Reaktionsgases. Auch das der Bestimmung des Restgehaltes des Reaktionsgases dienende Mittel kann in mehrfacher Ausführung vorgesehen sein.

[0066] Die Detektion des Restgehaltes an Reaktionsgas im Gasgemisch erfolgt bei den beschriebenen Ausführungsbeispielen exemplarisch mittels der dritten Pumpzelle auf amperometrischem Wege. Es ist jedoch auch möglich, die Detektion potentiometrisch mittels einer Konzentrationszelle vorzunehmen. Dazu wird die dritte innere Elektrode 26 beispielsweise mit der Referenzelektrode 28 zu einer Nernst- oder Konzentrationszelle zusammengeschaltet.

[0067] Die potentiometrische Detektion von Reaktionsgasen wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid erfolgt besonders vorteilhaft durch Verwendung eines sogenannten Ungleichgewichtssensors. Ein derartiges Sensorelement ist in Fig. 10 dargestellt. Im Meßgasraum 13 befindet sich zusätzlich eine vierte innere Elektrode 29, die katalytisch inaktiv ist und mit der katalytisch aktiven dritten inneren Elektrode 26 zu einer Nernst- oder Konzentrationszelle zusammengeschaltet ist. Da sich an der katalytisch aktiven dritten inneren Elektrode 26 ein anderes Potential ausbildet als an der katalytisch inaktiven vierten inneren Elektrode 29, kann eine Spannung als Meßsignal ermittelt werden. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn als dritte innere Elektrode eine Kombinationselektrode 27 verwendet wird unter Verzicht auf den Katalysator 38.

[0068] Eine weitere Möglichkeit der Detektion des Reaktionsgases besteht in der Verwendung eines resistiven Meßelements. Ein entsprechendes Ausführungsbeispiel ist in Fig. 11 dargestellt. Die dritte und die vierte innere Elektrode 26, 29 werden mit einer Spannung beaufschlagt und der Widerstand einer gassensitiven Schicht 50 zwischen den beiden inneren Elektroden 26, 29 wird bestimmt.

[0069] In einer weiteren vorteilhaften Ausführung wird gemäß Fig. 12 der Katalysator 38 mit der zweiten inneren Elektrode 24 kombiniert. Dabei kann der Katalysator die zweite innere Elektrode 24 teilweise oder vollständig bedecken, wobei zwischen dem Katalysator 38 und der Oberfläche der zweiten inneren Elektrode 24 eine zusätzliche, vorzugsweise poröse Festelektrolytschicht 48 angeordnet ist, um zu verhindern, daß die zu messende Gaskomponente am Katalysator 38 elektrochemisch umgesetzt wird. Die Kombination von Katalysator 38 und zweiter innerer Elektrode 24 verhindert besonders wirkungsvoll den Zutritt von zu messender Gaskomponente zur zweiten inneren Elektrode 24, da die zu messende Gaskomponente zunächst den porösen Katalysator 38 passieren muß, bevor sie zur zweiten inneren Elektrode 24 gelangt. Im Katalysator 38 trifft sie auf einen Überschuß des in gegenläufiger Richtung diffundierenden Reaktionsgases und wird vollständig umgesetzt.

[0070] In Fig. 13 ist ein Sensorelement gemäß einem neunten Ausführungsbeispiel dargestellt. Dabei wird der Katalysator 38 sowohl mit der zweiten inneren Elektrode 24 als auch mit der dritten inneren Elektrode 26 kombiniert. Diese Anordnung führt zu einer besonders effektiven Vermeidung der Diffusion der zu messenden Gaskomponente zur zweiten inneren Elektrode 24.

[0071] Um einen besonders günstigen Gasfluß innerhalb des Gassensors zu gewährleisten, können über die Schutz-

vorrichtung 36 hinaus eine oder mehrere Vorrichtungen zur Lenkung des Gasstroms innerhalb des Meßgasraums 13, 14 vorgesehen sein.

[0072] Die Anwendungsmöglichkeiten des der Erfindung zugrunde liegenden Gassensors sind beispielsweise in der Schadstoffdetektion in Abgasen von Verbrennungsmotoren zu sehen. So ermöglicht insbesondere die Detektion von Stickoxiden eine Kontrolle beispielsweise der Funktionsfähigkeit oder des Beladungszustands eines NOx-Speicherkatalysators. Dazu wird der Gassensor in einem Abgasstrang dem NOx-Speicherkatalysator in Strömungsrichtung des Abgases nachgeordnet angebracht. Darüber hinaus wird durch die Bestimmung von Ammoniak die Kontrolle von mit Ammoniak oder Harnstoff betriebenen SCR-Systemen ermöglicht. Dabei wird der Gassensor im Abgasstrang zwischen Abgasnachbehandlungseinheit und Auspuff angeordnet und der Ammoniakgehalt des austretenden Abgases kontrolliert.

[0073] Auch bei Verbrennungsanlagen zu Heizzwecken kann der Gassensor zur Schadstoffanalyse verwendet werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch die Detektion beispielsweise von Methan die Vollständigkeit der Verbrennung zu überprüfen.

[0074] Grundsätzlich ermöglicht der Gassensor sowohl den rein qualitativen Nachweis der Existenz einer zu messenden Gaskomponente als auch die Bestimmung deren Konzentration in einem Gasgemisch.

#### Patentansprüche

1. Gassensor auf Festelektrolytbasis zur Messung einer Gaskomponente in einem Gasgemisch, mit mindestens einem sensitiven Bereich, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gassensor ein erstes Mittel zur Erzeugung eines Reaktionsgases aus einer weiteren Gaskomponente des Gasgemischs aufweist, und daß im sensitiven Bereich (40) ein zweites Mittel angeordnet ist, mit dem der Restgehalt des Reaktionsgases nach einer zwischen dem Reaktionsgas und der zu messenden Gaskomponente stattfindenden Reaktion bestimmbar ist.
2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Mittel eine elektrochemische Pumpzelle ist, die eine dem Gasgemisch zugewandte Elektrode (24) aufweist.
3. Gassensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß an der dem Gasgemisch zugewandten Elektrode (24) der elektrochemischen Pumpzelle die weitere Gaskomponente Wasser zum Reaktionsgas Wasserstoff und/oder die weitere Gaskomponente Kohlendioxid zum Reaktionsgas Kohlenmonoxid reduzierbar ist.
4. Gassensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß an der dem Gasgemisch zugewandten Elektrode (24) der elektrochemischen Pumpzelle als weitere Gaskomponenten Stickstoffmonoxid und/oder ein Schwefeloxid jeweils zu einem Reaktionsgas oxidierbar sind.
5. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Mittel eine elektrochemische Pumpzelle ist.
6. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Mittel eine elektrochemische Konzentrationszelle ist.
7. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Mittel ein resistives Meßelement ist.
8. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprü-



- che, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator (38) für die Reaktion des Reaktionsgases mit der zu messenden Gaskomponente vorgesehen ist.
9. Gassensor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (38) in unmittelbarer Nähe des zweiten Mittels angeordnet ist. 5
10. Gassensor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (38) eine Elektrode (24, 26, 27, 29) des ersten und/oder zweiten Mittels zumindest weitgehend bedeckt. 10
11. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem ersten und/oder zweiten Mittel eine elektrochemische Pumpzelle zur Regulierung des Sauerstoffanteils im Gasgemisch vorangeschaltet ist. 15
12. Gassensor nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Elektroden (20, 22) der elektrochemischen Pumpzelle zur Regulierung des Sauerstoffanteils in einer anderen Schichtebene (11a, 11b) des Gassensors angeordnet sind als der Katalysator (38) und/oder die Elektroden (24, 26, 27, 28, 29) des ersten und/oder zweiten Mittels. 20
13. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein von Festelektrolytschichten (11a, 11b, 11c, 11c1, 11c2) umgebener Meßgasraum (13, 14) vorgesehen ist, dem das Gasgemisch über einen Diffusionswiderstand (19, 42) zuführbar ist und in dem sich die Elektroden (20, 24, 26, 27, 29) des ersten Mittels, des zweiten Mittels oder der elektrochemischen Pumpzelle zur Regulierung des Sauerstoffanteils und/oder der Katalysator (38) befinden. 25
14. Gassensor nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (13) in zwei Bereiche (40, 44) unterteilt ist und als Unterteilung eine Diffusionsbarriere (42) enthält. 35
15. Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mittel (36) zur Lenkung des diffundierenden Gasgemischs vorgesehen ist. 40
16. Verfahren zur Messung einer Komponente eines Gasgemischs insbesondere mittels eines Gassensors gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer weiteren Komponente des Gasgemischs ein Überschuß eines Reaktionsgases erzeugt wird, das mit der zu messenden Komponente zur Reaktion gebracht wird, daß der Restgehalt des Reaktionsgases nach der Reaktion bestimmt wird, und daß aus dem Restgehalt des Reaktionsgases auf die ursprüngliche Konzentration der zu messenden Komponente im Gasgemisch geschlossen wird. 45
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas aus der weiteren Komponente des Gasgemischs durch Reduktion oder Oxidation erzeugt wird. 50
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas aus der weiteren Komponente des Gasgemischs in einem inneren Bereich (13, 14) des Gassensors erzeugt wird, der weitgehend von einem den Gassensor umgebenden Gasraum abgetrennt ist. 55
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung einer ersten zu messenden Gaskomponente ein erstes Reaktionsgas durch Reduktion erzeugt wird und dazu alternierend zur Bestimmung einer zweiten zu messenden Gaskomponente ein zweites Reaktionsgas durch Oxidation erzeugt wird. 60

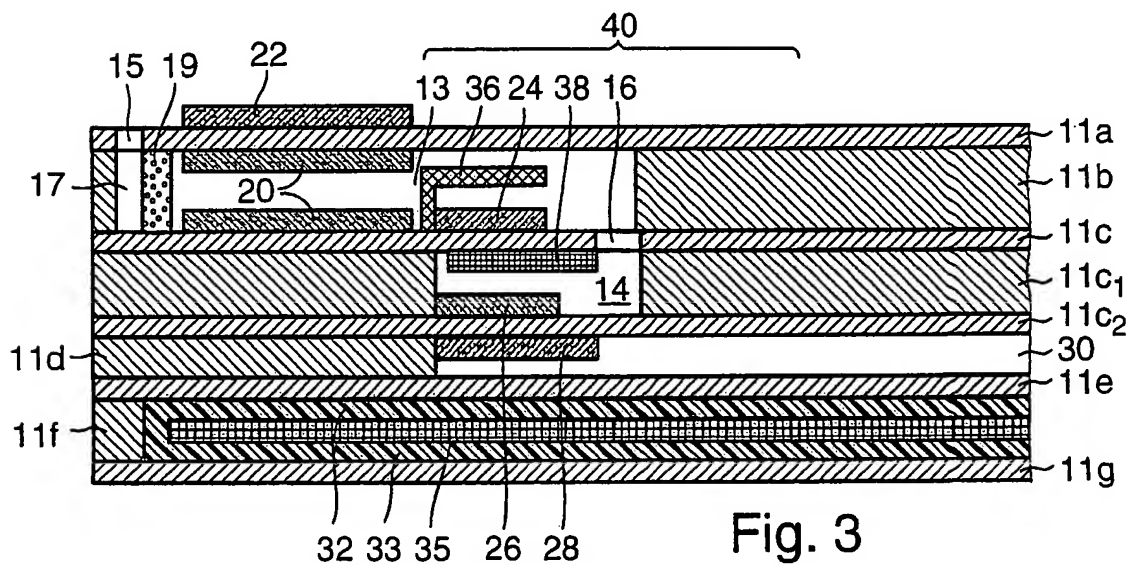
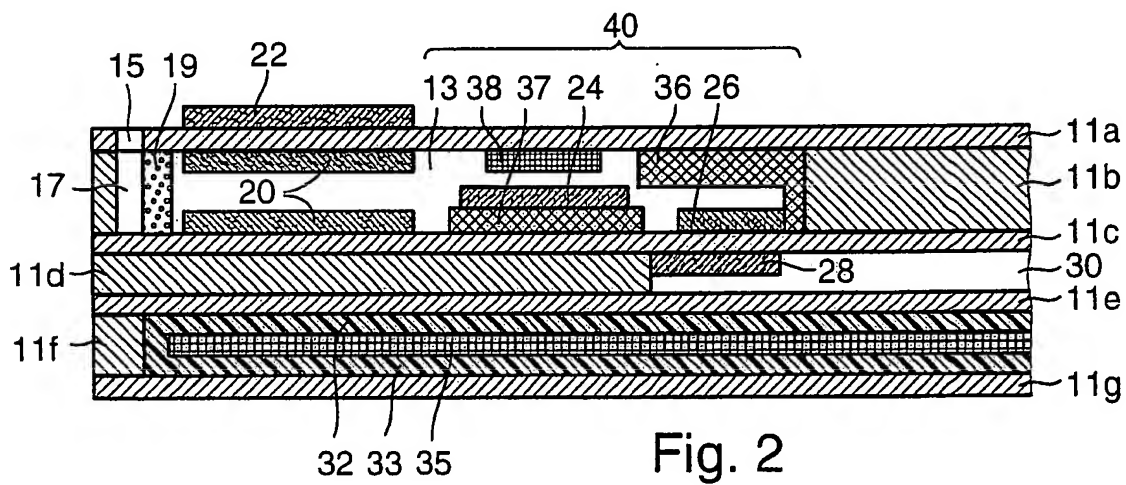
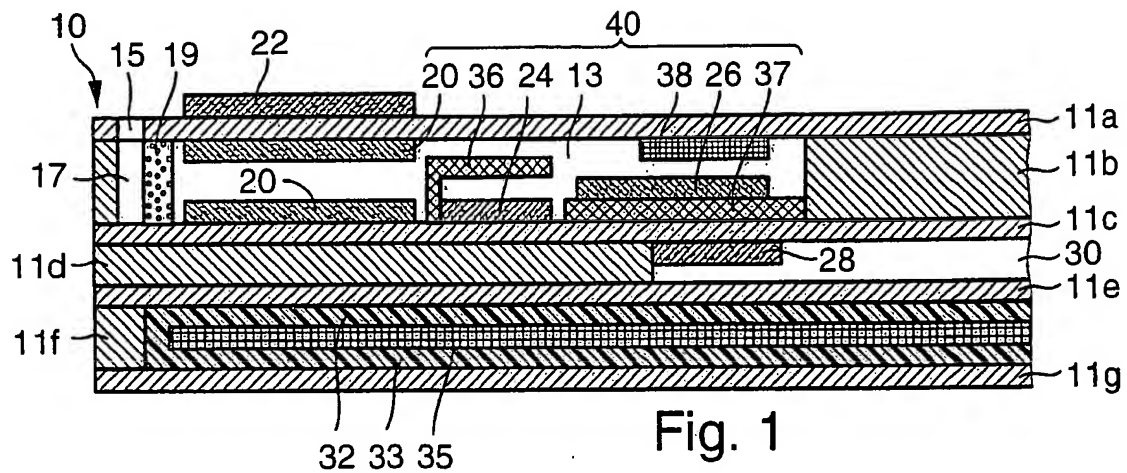
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgas im stöchiometrischen oder volumetrischen Überschuß bezüglich der Menge an zu messender Gaskomponente erzeugt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich der Sauerstoffgehalt des Gasgemischs bestimmt wird.
22. Verwendung eines Gassensors nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und/oder eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 16 bis 21 zur Bestimmung der Konzentration einer Gaskomponente in einem Gasgemisch.
23. Verwendung eines Gassensors nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und/oder eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 16 bis 21 zur Bestimmung einer Gaskomponente im Abgas eines Verbrennungsmotors.
24. Verwendung eines Gassensors nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und/oder eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 16 bis 21 zur Bestimmung von Stickoxiden und/oder Ammoniak.
25. Verwendung eines Gassensors nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und/oder eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 16 bis 21 zur Überwachung der Funktionstüchtigkeit und/oder des Beladungszustands eines  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysators.

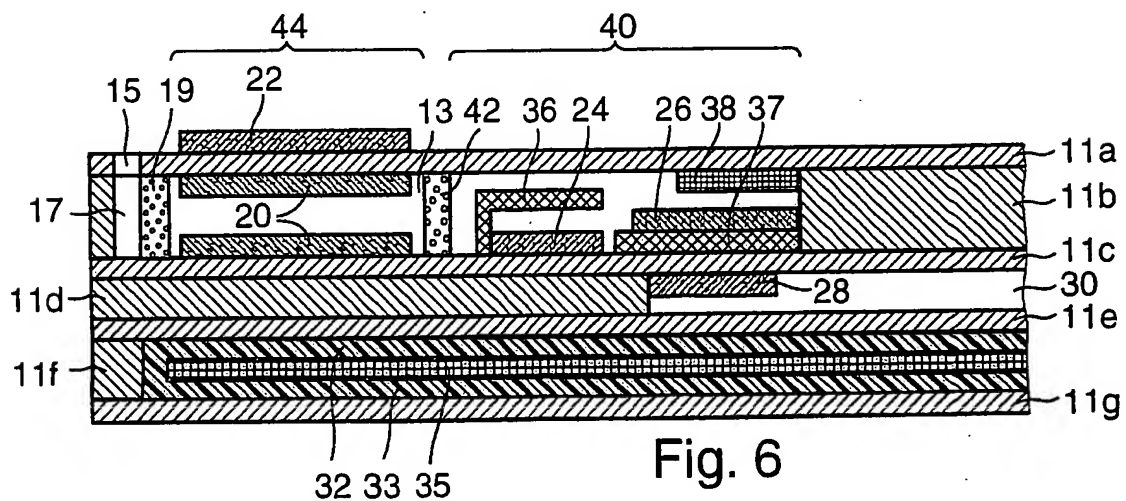
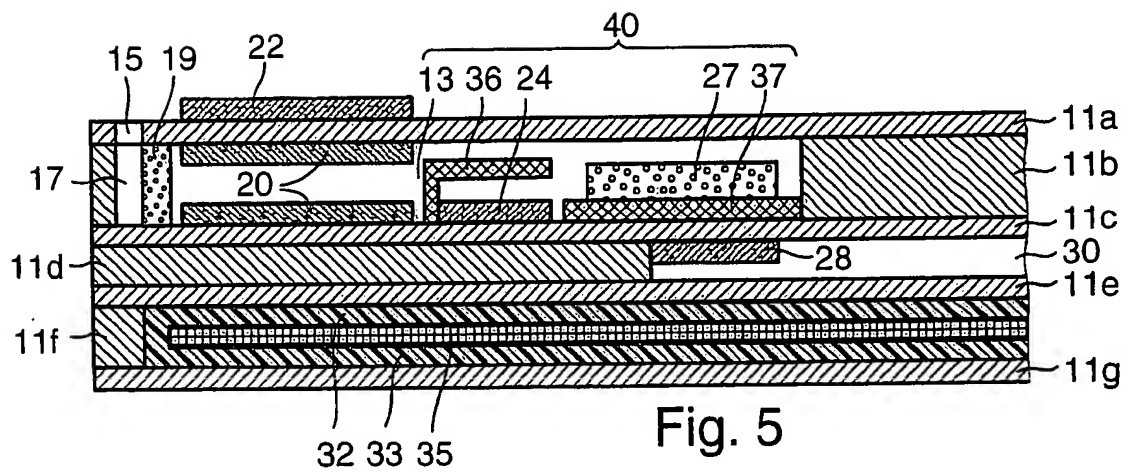
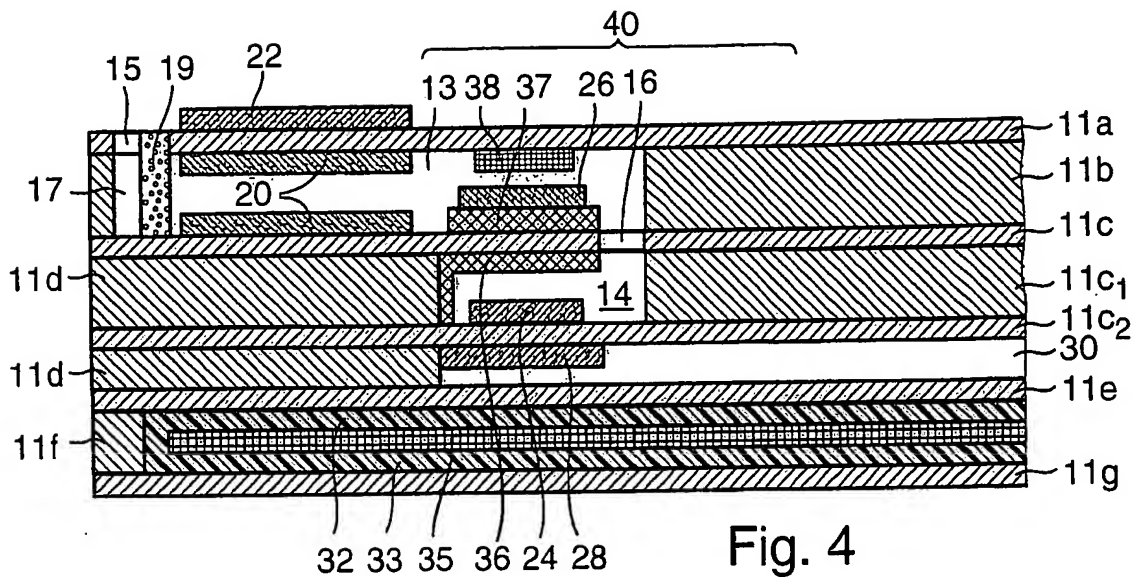
---

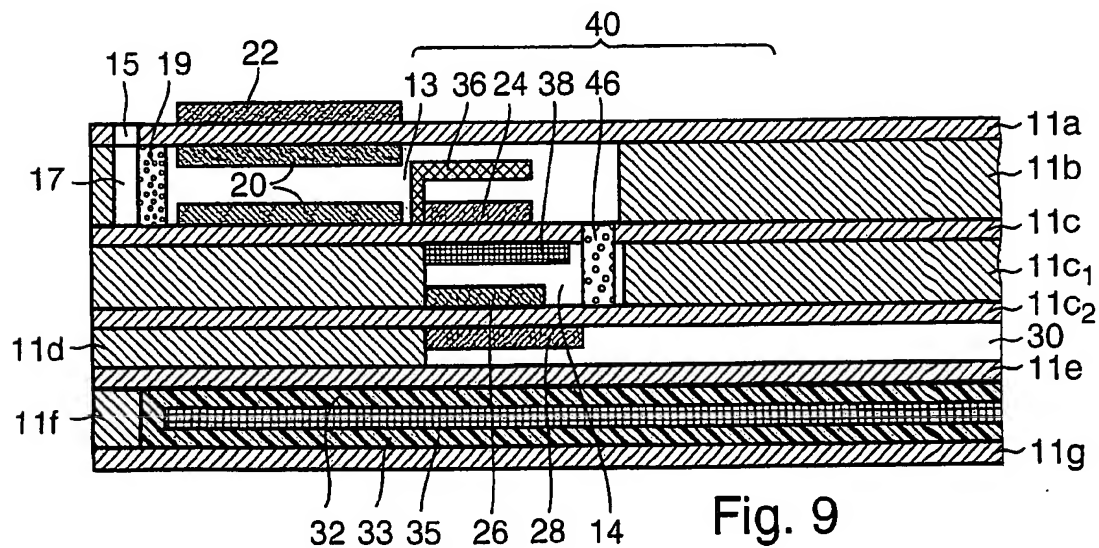
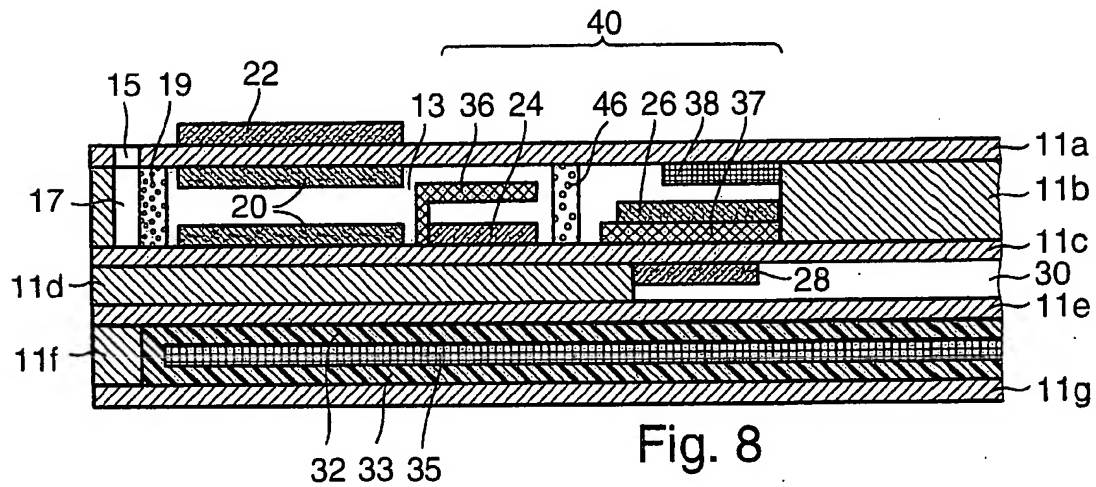
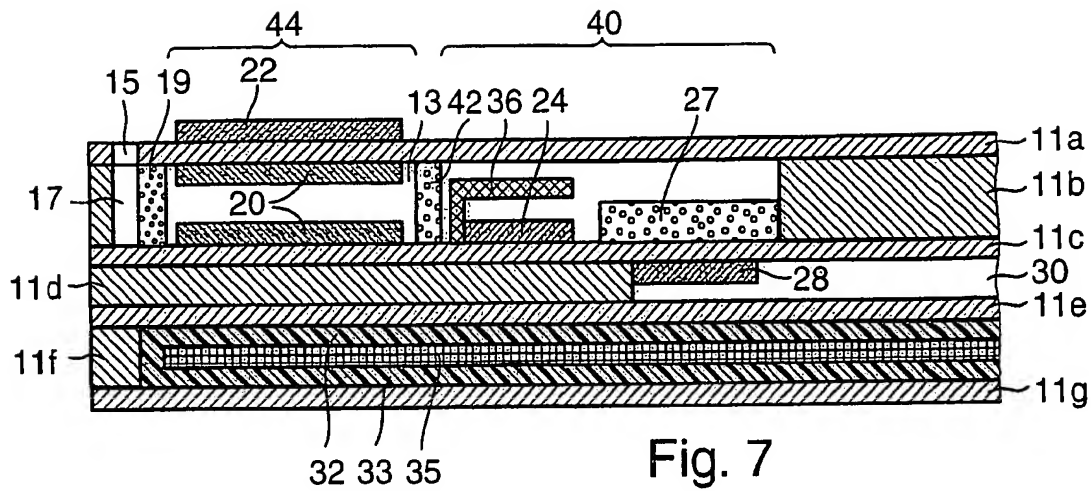
Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

---









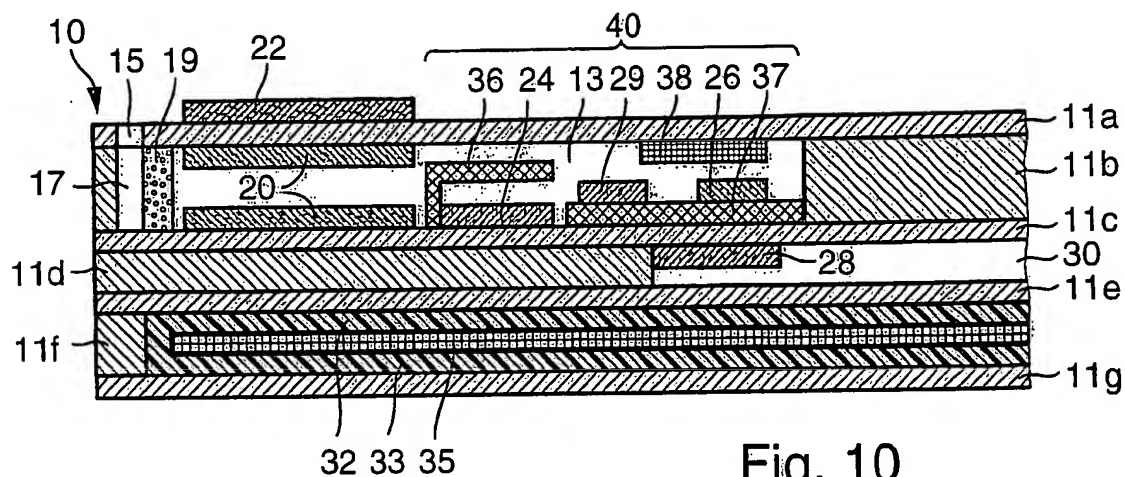


Fig. 10

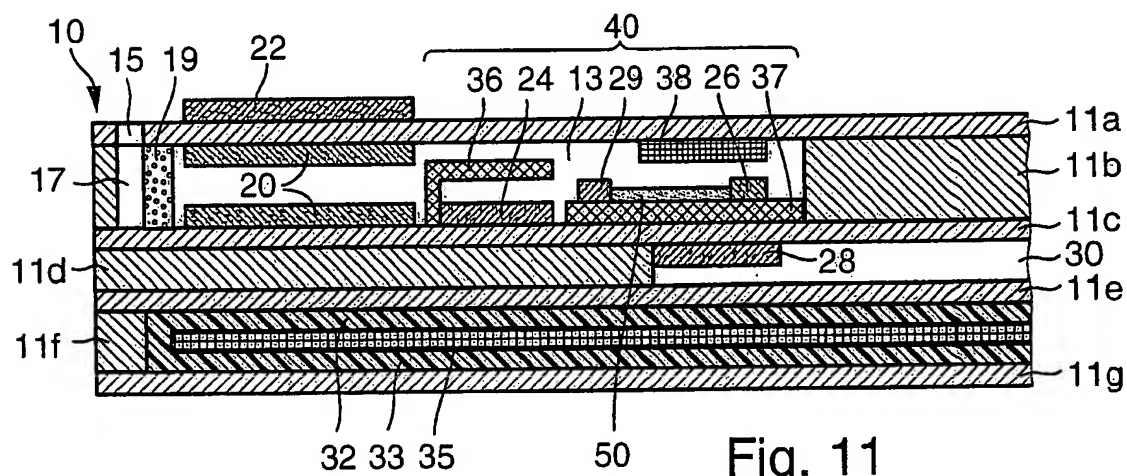


Fig. 11

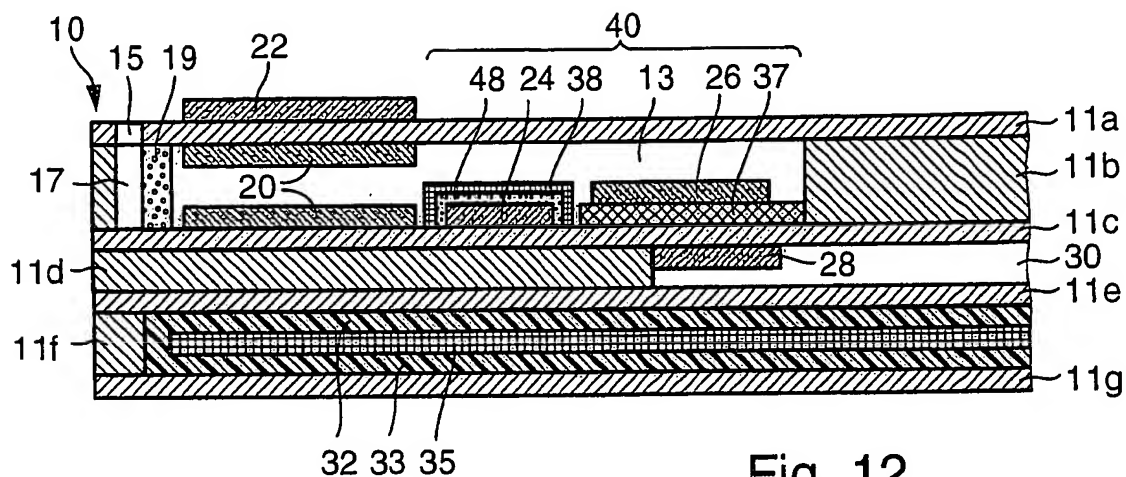


Fig. 12

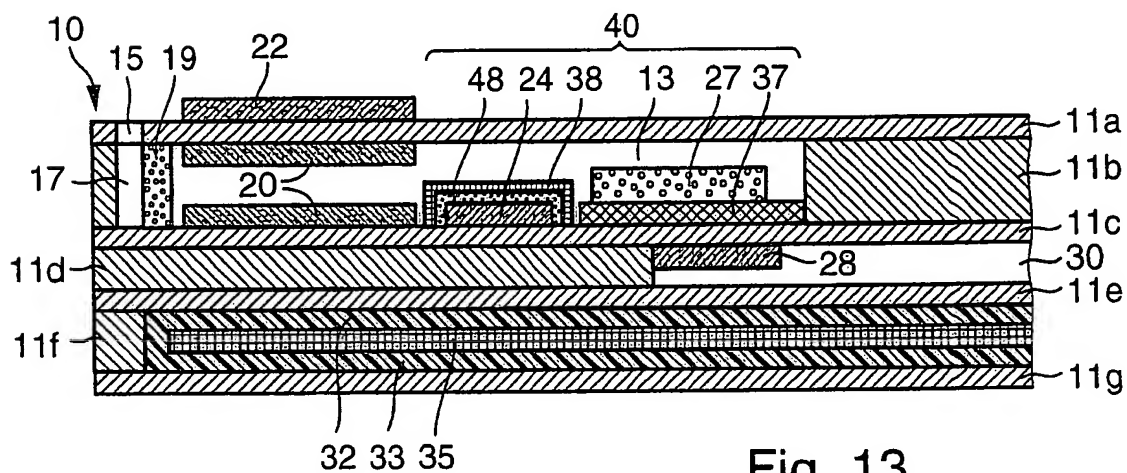


Fig. 13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**